

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-185962

(43)公開日 平成11年(1999)7月9日

(51)Int.Cl.⁹
H 0 5 B 33/14
C 0 9 K 11/06
H 0 5 B 33/22

識別記号

6 8 0

F I

H 0 5 B 33/14

C 0 9 K 11/06

H 0 5 B 33/22

B

6 8 0

B

D

審査請求 有 請求項の数19 O L (全 18 頁)

(21)出願番号 特願平10-223386

(22)出願日 平成10年(1998)8月6日

(31)優先権主張番号 1 9 9 7 - 4 5 9 5 9

(32)優先日 1997年9月5日

(33)優先権主張国 韓国 (K R)

(31)優先権主張番号 1 9 9 7 - 5 2 0 9 5

(32)優先日 1997年10月10日

(33)優先権主張国 韓国 (K R)

(31)優先権主張番号 1 9 9 7 - 5 2 0 9 6

(32)優先日 1997年10月10日

(33)優先権主張国 韓国 (K R)

(71)出願人 598077897

社団法人高等技術研究院研究組合

大韓民国、ソウル特別市中区南大門路5街
526番地

(72)発明者 金 澤 圭

大韓民国、釜山広域市617-012沙上区周礼
2洞10-21番地バンドボラメマドタウン
102棟902号

(72)発明者 李 宰▲ぎょうん▼

大韓民国、京畿道463-050城南市盆唐区書
▲ひゅん▼洞308番地大字アパート610棟
203号

(74)代理人 弁理士 鈴江 武彦 (外5名)

最終頁に続く

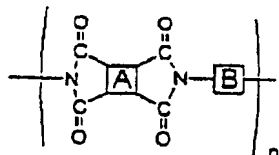
(54)【発明の名称】 ポリイミドを含む有機薄膜層を有する電気発光素子

(57)【要約】

【課題】耐熱性および機械的物性に優れており、安定性が改善され、長い寿命を有する電気発光素子を提供すること。

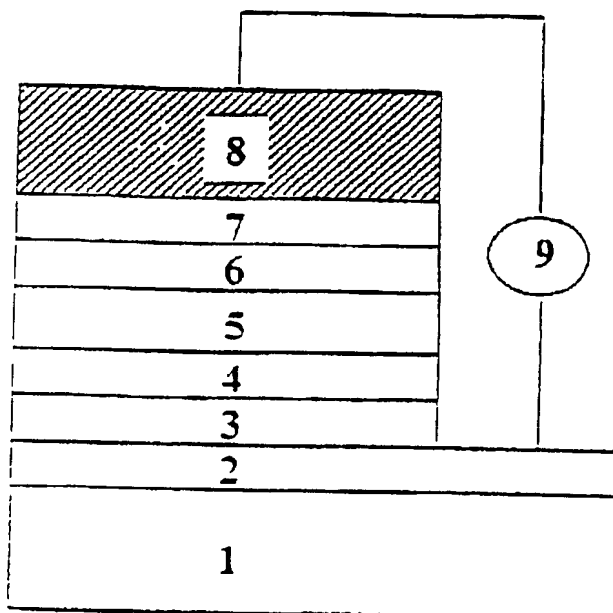
【解決手段】透明電極層、金属電極層、およびこの二つの電極層の間に密着して位置する有機中間層を含む電気発光素子において、前記有機中間層が有機発光層、選択的な正孔輸送層および選択的な電子輸送層からなり、下記一般式(1)のポリイミドを含むことを特徴とする電気発光素子。

【化1】



(1)

前記式で、Aは二無水物から誘導された残基、Bはジアミン化合物から誘導された残基、nは2以上の整数である。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】透明電極層、金属電極層、および前記二つの電極層の間に密着して位置する有機中間層を含む電気発光素子において、前記有機中間層が有機発光層、選択的な正孔輸送層および選択的な電子輸送層からなり、下記一般式 (I) のポリイミドを含むことを特徴とする電気発光素子。

【化 1】

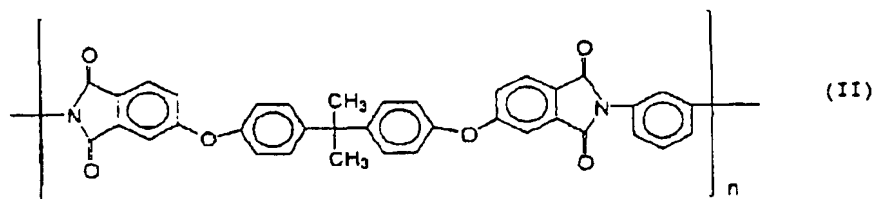


前記式で、Aは二無水物から誘導された残基、Bはジアミン化合物から誘導された残基、nは2以上の整数である。

【請求項 2】前記有機中間層と電極の間に位置したポリイミド緩衝層をさらに含むことを特徴とする請求項 1 に記載の電気発光素子。

【請求項 3】前記ポリイミドが、下記一般式 (II) のポリエーテルイミドであることを特徴とする請求項 1 に記載の電気発光素子。

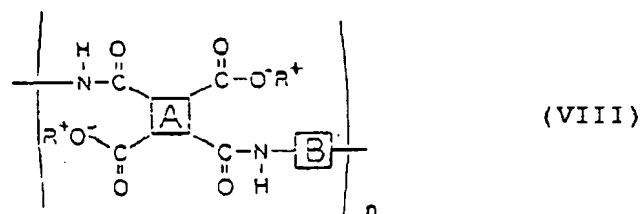
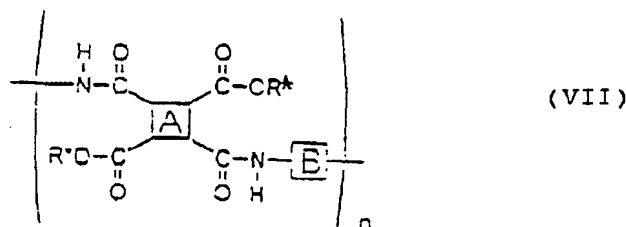
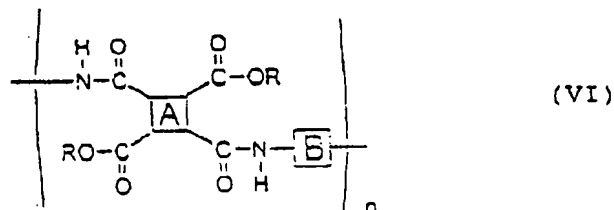
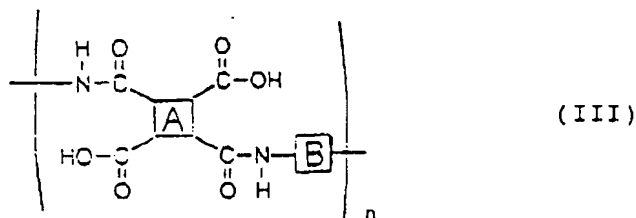
【化 2】



【請求項 4】前記ポリイミドが、下記一般式 (III) のポリ(アミク酸)、一般式 (VI) のポリアミク酸ジアルキルエステル、一般式 (VII) の共有結合型感光性ポリイミド前駆体、一般式 (VIII) のイオン結合型ポリイミ

ド前駆体およびこれらの混合物からなる群から選ばれたポリイミド前駆体を加熱イミド化して形成されることを特徴とする請求項 1 に記載の電気発光素子：

【化 3】



前記式で、A、Bおよびnは前記請求項1で定義した通りであり、Rはアルキル基、R*は共有結合型感光性官能基、R⁺はイオン結合型感光性官能基である。

【請求項5】前記二無水物化合物が、ピロメリト酸二無水物、3, 4, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-(ヘキサフルオロプロピリデン)ジ無水フタル酸、4, 4'-(ジメチルシリコン)ジ無水フタル酸、4, 4'-オキシジ無水フタル酸、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、ナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、4-(2, 5-ジオキソテトラヒドロフラン-3-イル)テトラリン-1, 2-ジカルボン酸無水物、5-(2, 5-ジオキソテトラヒドロフリル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物、ビスクロ[2, 2, 2]オクタ-7-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ジ-*t*-ブチルビフェニルビス(無水フタル酸エーテル)、2, 5'-ジ-*t*-ブチルフェニルビス(無水フタル酸エーテル)、および

ビスフェノールA-ビス(無水フタル酸エーテル)からなる群から選ばれ、前記ジアミン化合物が、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、2, 2'-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、3, 5-ジアミノトルエン、3, 4-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-フェニレンジアミン、3, 4-フェニレンジアミン、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、2, 5-ジメチル-p-フェニレンジアミン、2, 3, 5, 6-テトラメチル-p-フェニレンジアミン、ジアミノフルオレン、ジアミノフルオレノン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノスルフィド、 α , α' -ビス(4-アミノフェニル)-1, 4-ジイソプロピルベンゼン、2, 2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、2, 2'-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2, 6-ジアミノトルエン、メシチレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ビス

(アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ビス(2-クロロアニリノ)メタン、4, 4'-ビス(アミノシクロヘキシル)メタン、2, 2'-ビス(3-アミノ-4-メチルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、3, 4'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノビベンジル、4, 4'-ビス(アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、1, 3'-ビス(m-アミノフェノキシ)ベンゼン、4, 4'-メチレン-ビス-ο-ートルイジン、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、4, 4'-ジアミノオクタフルオロジフェニル、4, 4'-ビス(アミノフェニル)セレン化物、9, 10-ビス(3-アミノフェニルチオ)アントラセン、9, 10-ビス(4-アミノフェニルチオ)アントラセン、9, 10-ビス(3-アミノアニリノ)アントラセン、9, 10-ビス(4-アミノアニリノ)アントラセン、アクリジンイエローG、アクリフラビン、3, 6-ジアミノアクリジン、6, 9-ジアミノ-2-エトキシアクリジン、塩基性フクシン、メチル化塩基性フクシン、2, 4-ジアミノ-6-フェニル-1, 3, 5-トリアジン、9, 10-ジアミノフェナントレン、3, 8-ジアミノ-6-フェニルフェナントリジン、臭化ジミジウム、臭化エチジウム、ヨウ化プロピジウム、チオニン、3, 7-ジアミノ-5-フェニルフェナジウムクロリドおよび3, 3'-ジメチルナフチジンからなる群から選ばれることを特徴とする請求項1に記載の電気発光素子。

【請求項6】前記有機発光層が、トリス(8-ヒドロキシキノリノラト)アルミニウム、1, 1, 4, 4-テトラフェニル-1, 3-ブタジエン、オリゴフェニレンビニレン誘導体、4-(ジシアノメチレン)-2-メチル-6-(4-ジメチルアミノステリル)-4H-ピラン、1, 4-ジスチリルベンゼン、アントラセン、テトラセン、ペントラセン、コロネン、ペリレン、ビレン、ビス(8-キノリノラト)亜鉛(II)、9, 10-ジフェニルアントラセン、トリス(4, 4, 4-トリフルオロ-1-(2-チエニル)-1, 3-ブタンジオノ)-1, 10-フェナントロリンユウロピウム(III)、トリス(2, 4-ペンタジオノ)-1, 10-フェナントロリンテルビウム(III)、トリス(4, 4, 4-トリフルオロ-1-(2-チエニル)-1, 3-ブタンジオノ)-1, 10-フェナントロリンジスプロシウム(III)およびこれらの混合物からなる群から選ばれた有機発光物質を含有することを特徴とする請求項1に記載の電気発光素子。

【請求項7】前記有機発光物質が、有機発光層の総重量を基準として5ないし70%範囲であることを特徴とする請求項6に記載の電気発光素子。

【請求項8】前記正孔輸送層が、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-1, 1'-

ジフェニル-4, 4'-ジアミン、ポリ(N-ビニルカルバゾール)およびこれらの混合物からなる群から選ばれた正孔輸送物質を含むことを特徴とする請求項1に記載の電気発光素子。

【請求項9】前記正孔輸送層が、ドデシルベンゼンスルホン酸、ショウノウスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸および5-スルホサリチル酸からなる群から選ばれた酸でドーピングされたポリアニリンであることを特徴とする請求項1に記載の電気発光素子。

【請求項10】前記酸でドーピングされたポリアニリンが、正孔輸送層の総重量を基準として5ないし80%範囲であることを特徴とする請求項9に記載の電気発光素子。

【請求項11】前記電子輸送層が、オキサジアゾール誘導体、イミド誘導体およびこれらの混合物からなる群から選ばれた電子輸送物質を含有することを特徴とする請求項1に記載の電気発光素子。

【請求項12】前記有機中間層が、有機発光層と、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-1, 1'-ジフェニル-4, 4'-ジアミン、ポリ(N-ビニルカルバゾール)およびこれらの混合物からなる群から選ばれた正孔輸送物質ならびに一般式(I)のポリエーテルイミドを10:90ないし90:10範囲の重量比で含有する正孔輸送層とからなることを特徴とする請求項3に記載の電気発光素子。

【請求項13】前記有機発光層が、有機発光物質および前記ポリエーテルイミドを5:95ないし70:30範囲の重量比で含有することを特徴とする請求項3に記載の電気発光素子。

【請求項14】前記有機中間層が、有機発光層と、前記ポリエーテルイミド、正孔輸送物質および有機発光物質の三つの成分を4:3:3ないし5:4:1範囲の重量比で含有する正孔輸送層とからなることを特徴とする請求項3に記載の電気発光素子。

【請求項15】前記有機中間層が、有機発光層と、2:98ないし95:5重量比範囲の酸でドーピングされたポリアニリンおよびポリイミド前駆体の混合物をコーティングし、コーティング層を加熱イミド化して製造される正孔輸送層とからなることを特徴とする請求項1に記載の電気発光素子。

【請求項16】前記有機中間層が、有機発光層と、酸でドーピングされたポリアニリンおよび前記ポリエーテルイミドを5:95ないし80:20範囲の重量比で含有する正孔輸送層とからなることを特徴とする請求項3に記載の電気発光素子。

【請求項17】前記有機発光層が、2:98ないし95:5重量比範囲の有機発光物質およびポリイミド前駆体の混合物をコーティングし、コーティング層を加熱イミド化して製造されることを特徴とする請求項1に記載

の電気発光素子。

【請求項 1 8】前記有機中間層が、正孔輸送物質および前記ポリエーテルイミドを 5 : 9 5 ないし 8 0 : 2 0 範囲の重量比で含有する正孔輸送層と、有機発光および電子輸送能力を共に有する有機金属化合物および前記ポリエーテルイミドを 5 : 9 5 ないし 7 0 : 3 0 範囲の重量比で含有する有機発光層とからなることを特徴とする請求項 3 に記載の電気発光素子。

【請求項 1 9】前記有機中間層が、2 : 9 8 ないし 9 5 : 5 重量比範囲のドーピングされたポリアニリンおよびポリイミド前駆体の混合物をコーティングし、コーティング層を加熱イミド化して製造された正孔輸送層と、有機発光物質および前記ポリエーテルイミドを 5 : 9 5 ないし 7 0 : 3 0 範囲の重量比で含有する有機発光層とからなることを特徴とする請求項 1 または 3 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機電気発光素子に関する。さらに詳細には、有機層が発光および／または担体輸送能力のあるポリイミド層を有し、改善された発光効率、優れた安定性および長い寿命を有する有機電気発光素子に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】一般に、電気発光素子は、透明電極、金属電極、および前記二つの電極の間に位置する有機発光層を含む有機層からなる積層構造を有し交流または直流で駆動される。直流駆動の場合は、透明電極が陽極、金属電極が陰極に作用する。電気発光効率を高めるために、有機層は正孔輸送層および電子輸送層を多層構造の形でさらに含み得る。

【0 0 0 3】たとえば、直流駆動の場合、別途の正孔輸送層が陽極と有機発光層の間に密着されて位置し得る。また、選択的な電子輸送層を陰極層と有機発光層の間に挿入し得る。したがって、用いられる有機物質によって電気発光素子の有機層は単層、2 層または 3 層であり得、各々の層は種々の組合せの有機発光物質、正孔輸送物質および電子伝達物質を含有する。陽極としては、インジウム・スズ酸化物ガラス板が主に用いられ、陰極としてはマグネシウム、アルミニウム、インジウムまたは銀-マグネシウムの金属層が用いられる。

【0 0 0 4】しかし、単分子を通常の真空蒸着法に従って製造した有機層、たとえば正孔伝達層は、素子を駆動する際に発生するジュール熱のため振動、結晶化および拡散移動が生じることによって、薄膜が変形または破壊されて素子の寿命が短くなる問題があった。このような問題を解決するために最近には、ガラス転移温度が 1 0

5℃であるポリメチルメタクリレート (PMMA)、ガラス転移温度が 1 4 5℃であるポリカーボネート (PC) またはガラス転移温度が 1 5 0℃以下の他のビニル系高分子のマトリックスに活性物質、たとえば、正孔伝達物質および有機発光物質を分散させて有機層を製造した。しかし、これらの高分子は耐熱性が低いため製造された有機層の安定性は満足できるものではない (K i d o e t a l . , A p p l . P h y s . L e t t . , 6 1 , N o . 7 , 1 7 1 , 1 9 9 2 ; および J p n . J . A p p l . P h y s . , 3 1 , N o . 7 8 , L 9 6 0 , 1 9 9 2 参照)。

【0 0 0 5】一方、米国特許第 5 , 6 0 9 , 9 7 0 号、第 5 , 5 7 1 , 6 2 6 号、第 5 , 4 1 4 , 0 6 9 号および第 5 , 3 7 6 , 4 5 6 号は新しい電気発光高分子を開示している。しかし、このような特別な高分子の合成には多くの費用を要し、合成課程が複雑であるため電気発光素子の大量生産には適合しない。

【0 0 0 6】ポリイミド系化合物は電気および電子分野において広く用いられてきた。たとえば、電気発光素子のパッケージング、または、絶縁材として用いることが報告されている (米国特許第 5 , 5 0 5 , 9 8 5 号および第 5 , 4 1 6 , 6 2 2 号参照)。また、日本国特開平 4 - 9 3 3 8 9 号には、ポリイミドを正孔輸送層として用いることが報告されており、特開平 7 - 2 3 0 8 8 1 号には、5 0 0 ないし 1 , 0 0 0℃の温度で熱処理して製造したシリコンを含有するポリイミドが正孔輸送能力を有すると開示されている。しかし、最終素子の駆動電圧は依然として高い。

【0 0 0 7】したがって、安定性および電気発光効率が改善され、経済性のよい電気発光素子の開発が要求される。

【0 0 0 8】

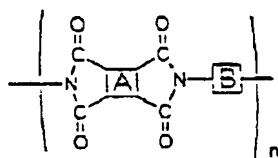
【発明が解決しようとする課題】したがって、本発明の目的は、耐熱性および機械的物性に優れており、安定性が改善され、長い寿命を有する電気発光素子を提供することである。

【0 0 0 9】

【課題を解決するための手段】本発明の一実施態様によって、透明電極層、金属電極層、および前記二つの電極層の間に密着して位置する有機中間層を含む電気発光素子において、前記有機中間層が有機発光層、選択的な正孔輸送層および選択的な電子輸送層からなり、下記一般式 (1) のポリイミドを含むことを特徴とする電気発光素子が提供される。

【0 0 1 0】

【化 4】



(I)

前記式で、Aは二無水物から誘導された残基、Bはジアミン化合物から誘導された残基、nは2以上の整数である。

【0011】また、本発明の他の実施態様によって、透明陽極層、金属陰極層、有機発光物質を含有する有機発光層、正孔輸送層を含み、前記有機発光層は陰極層と正孔輸送層の一面の間に密着して位置し、前記正孔輸送層の他面は陽極と密着している電気発光素子において、前記正孔輸送層がポリイミドマトリックスに分散された正孔輸送物質を含有する電気発光素子が提供される。

【0012】本発明のまた他の実施態様によって、透明陽極層、金属陰極層、有機発光物質を含有する有機発光層を含み、前記有機発光層は陰極層と陽極層の間に密着して位置する電気発光素子において、前記有機発光層がポリイミドマトリックスに分散された有機発光物質を含有する電気発光素子が提供される。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明をさらに詳細に説明する。

【0014】本発明の一態様による電気発光素子は、ガラスのような透明基板上にコーティングされたインジウムスズ酸化物(indium tin oxide; 以下、ITOという)層を予め決定されたパターンに従って通常の方法でエッチングして製造した陽極と、アルミニウム、マグネシウム、カルシウム、銀またはその他金属または合金で製造した金属電極層と、前記透明電極層および金属電極層の間に密着して位置する有機発光層を含む有機中間層とからなる。本発明の電気発光素子は交

流または直流をもって作動され得る。直流作動の場合、透明電極は陽極となり、金属電極は陰極として作用する。

【0015】前記有機中間層は透明電極層および有機発光層の間に挟まれた正孔輸送層をさらに含み得る。また、有機中間層は金属電極層および有機発光層の間に挿入された電子輸送層をさらに含み得る。

【0016】したがって、有機中間層は、有機発光物質、正孔輸送物質および電子輸送物質をどのような組合せで用いるかによって単層または多層構造の形態で製造し得る。たとえば、有機中間層は、正孔輸送／有機発光層および電子輸送層、または正孔輸送層および有機発光／電子輸送層からなる二層形態であり得る。また、有機中間層は正孔輸送層、有機発光層および電子輸送層からなる三層形態でもあり得る。

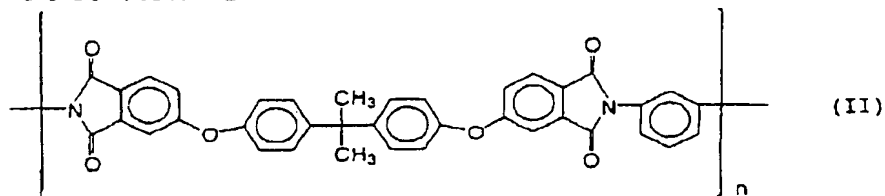
【0017】本発明の特徴は有機中間層にポリイミドを用いることである。

【0018】一般式(I)のポリイミドは、AおよびBの残基のいずれかが正孔輸送、発光または電子輸送能力のある官能基を含む場合、正孔輸送、発光または電子輸送能力を示す。

【0019】本発明に使用され得る例示的なポリイミドは、ポリイミド前駆体を熱処理して誘導した不溶性ポリイミドおよびガラス転移温度が220℃以上であり、分子量が40,000以上である下記一般式(II)のポリエーテルイミドのような可溶性ポリイミドである。

【0020】

【化5】

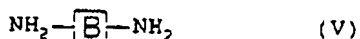
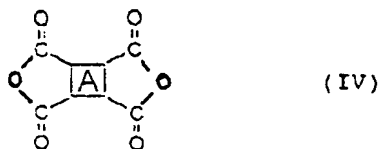
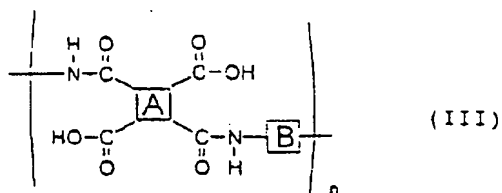


(II)

前記式で、nは2以上の整数である。

【0021】本発明に使用され得るポリイミド前駆体は、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルアセトアミド、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド(DMSO)などの溶媒中で一般式(IV)の二無水物と一般式(V)のジアミンの混合物を0ないし60℃の温度で24ないし48時間処理して得られた一般式(III)のポリアミク酸(polyamic acid)である：

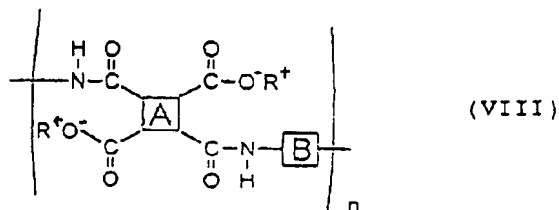
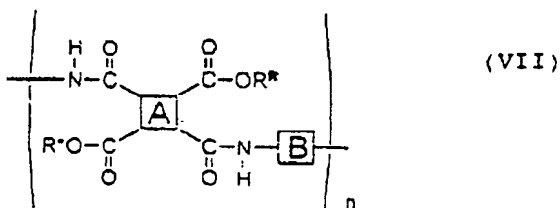
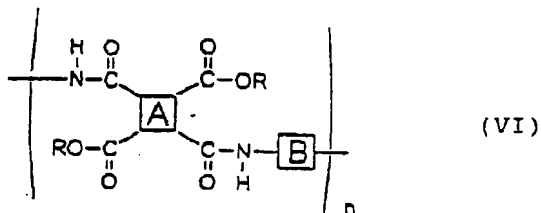
【化6】



また、一般式 (VI) のポリアミク酸ジアルキルエステル、一般式 (VII) の共有結合型感光性ポリイミド前駆体、一般式 (VIII) のイオン結合型感光性ポリイミド前駆体も用い得る。ポリイミド前駆体は、100ないし600℃範囲の温度で熱イミド化するか、紫外線を照射することによって一般式 (I) に相応するポリイミドに転換し得る。

【0022】

【化7】

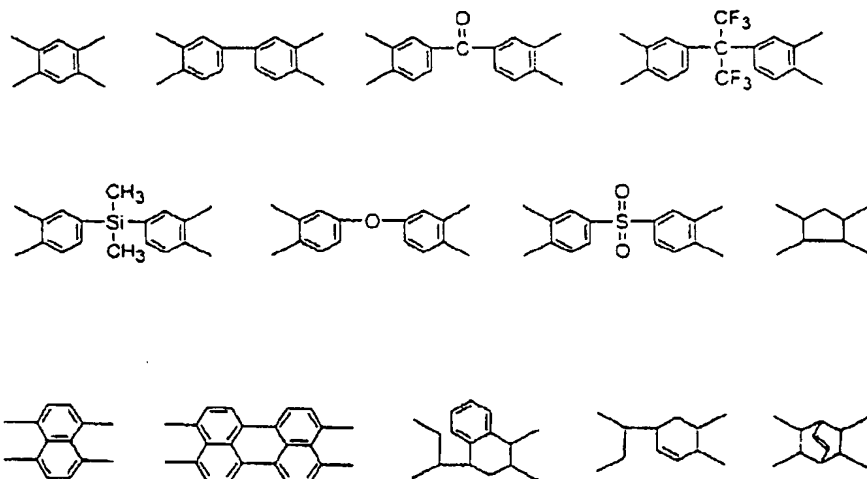


前記式で、A、Bおよびnは前記定義した通りであり、Rはアルキル基、R*は $\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$ のような共有結合型感光性官能基、R⁺は $^+\text{NH}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}=\text{CH}-\text{Ph}-\text{N}_3$ のようなイオン結合型感光性官能基であり、nは30ないし150である。

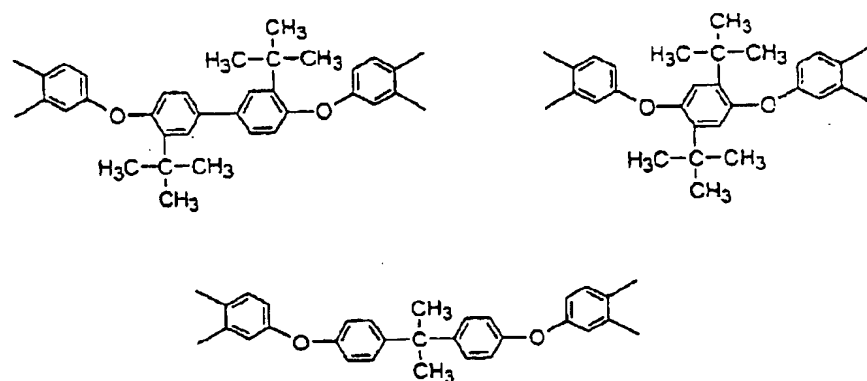
【0023】前記式で、A残基を誘導するに用いられる一般式 (IV) の二無水物には、ピロメリト酸二無水物、3, 4, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノントテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-(ヘキサフルオロプロピリデン)ジ無水フタル酸、4, 4'-(ジメチルシリコン)ジ無水フタル酸、4, 4'-オキシジ無水フタル酸、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、ナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、4-(2, 5-ジオキソテトラヒドロフラン-3-イル)テトラリン-1, 2-ジカルボン酸無水物、5-(2, 5-ジオキソテトラヒドロフリル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物、ビスクロ[2, 2, 2]オクターフ-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ジ-tert-ブチルビフェニル-ビス(無水フタル酸エーテル)、2, 5'-ジ-tert-ブチルフェニル-ビス(無水フタル酸エーテル)、およびビスフェノールA-ビス(無水フタル酸エーテル)などが含まれる。前記二無水物から誘導された一般式 (I) のポリイミドのAの構造は次の通りである。

【0024】

【化8】



残基Bを形成する一般式(V)のジアミンの例としては、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、3, 5-ジアミノトルエン、3, 4-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-フェニレンジアミン、3, 4-フェニレンジアミン、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、2, 5-ジメチル-p-フェニレンジアミン、2, 3, 5, 6-テトラメチル-p-フェニレンジアミン、ジアミノフルオレン、ジアミノフルオレノン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノスルフィド、 α , α' -ビス(4-アミノフェニル)-1, 4-ジイソプロピルベンゼン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、2, 2-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2, 6-ジアミノトルエン、メシチレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ビス(アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ビス(2-ク

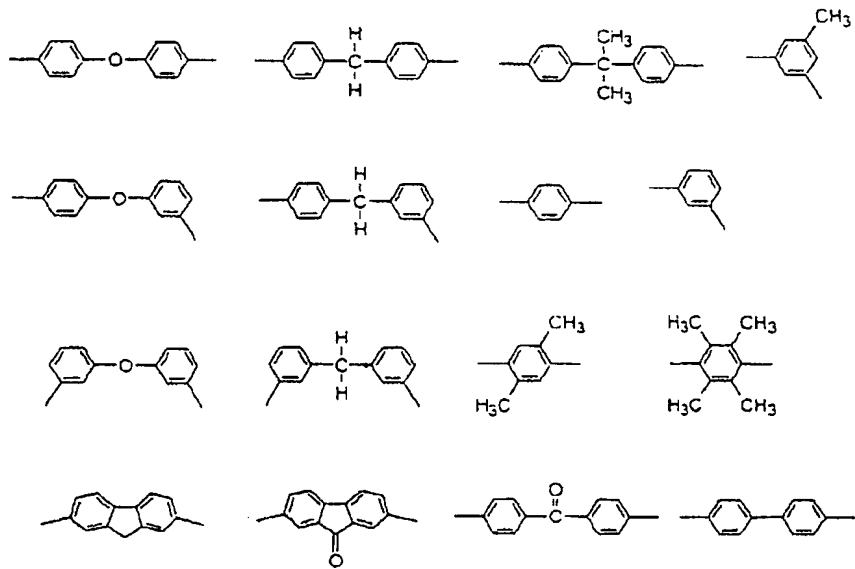


ロシアニリノ)メタン、4, 4-ビス(アミノシクロヘキシル)メタン、2, 2'-ビス(3-アミノ-4-メチルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、3, 4'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノビベンジル、4, 4'-ビス(アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、1, 3'-ビス(m-アミノフェノキシ)ベンゼン、4, 4'-メチレン-ビス-orthoトルイジン、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、4, 4'-ジアミノオクタフルオロジフェニル、4, 4'-ビス(アミノフェニル)セレン化物、9, 10-ビス(3-アミノフェニルチオ)アントラセン、9, 10-ビス(4-アミノフェニルチオ)アントラセン、9, 10-ビス(3-アミノアニリノ)アントラセン、9, 10-ビス(4-アミノアニリノ)アントラセン、アクリジンイエローG、アクリフラビン、3, 6-ジアミノアクリジン、6, 9-ジアミノ-2-エトキシアクリジン、塩基性フクシン、メチル化塩基性フクシン、2, 4-ジアミノ-6-フェニル-1, 3, 5-トリアジン、9, 10-ジアミノフェナントレン、3, 8-ジアミノ-6-フェニルフェナントリジン、臭化ジミジウム、臭化エチジウム、ヨウ化プロピジウム、チオニン、3, 7-ジアミノ-5-フェニルフェナジウムクロリドおよび3, 3'-ジメチルナフチジンなどがある。前記ジアミンから誘導された一般式(1)のポリイミド

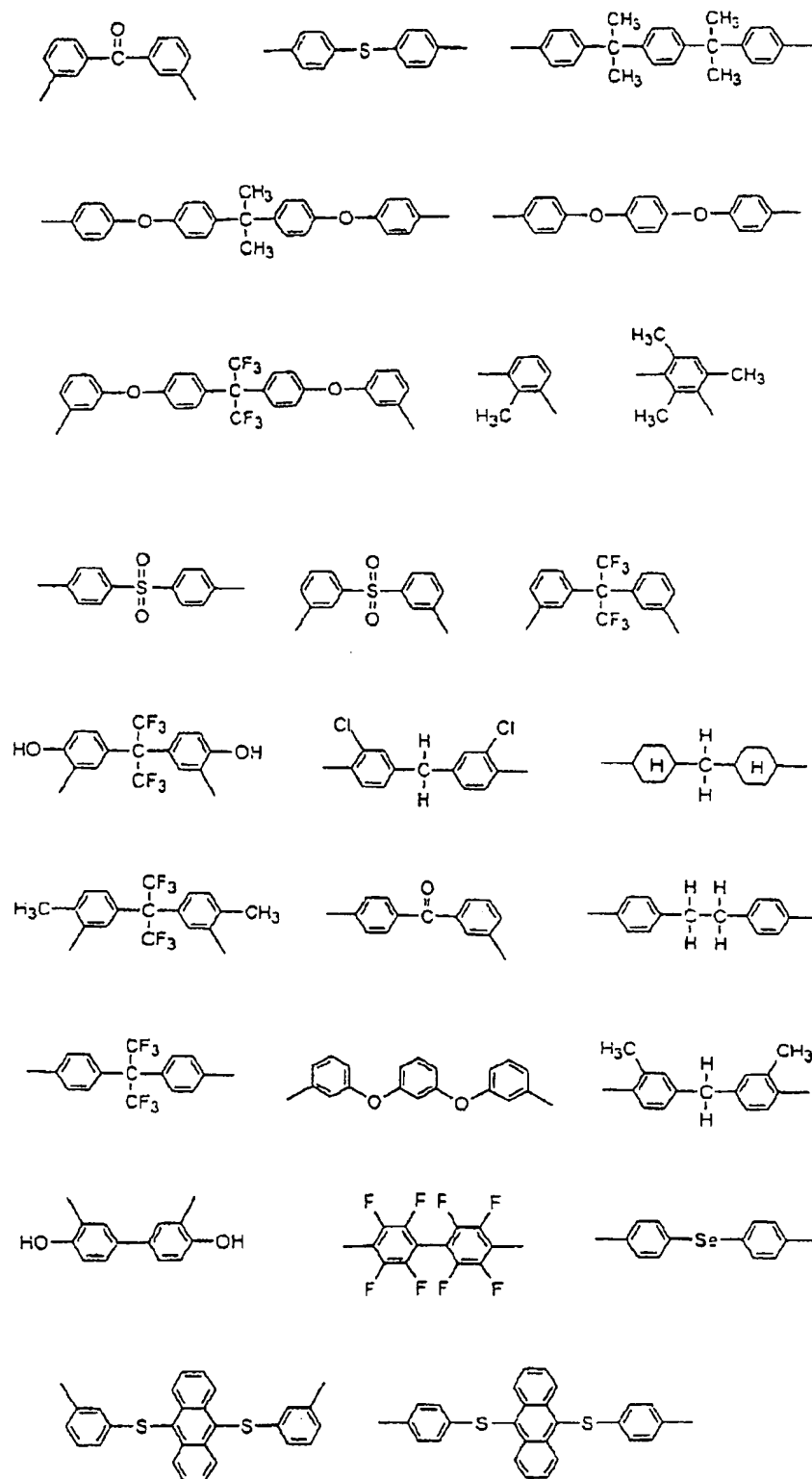
のBの構造は次の通りである。

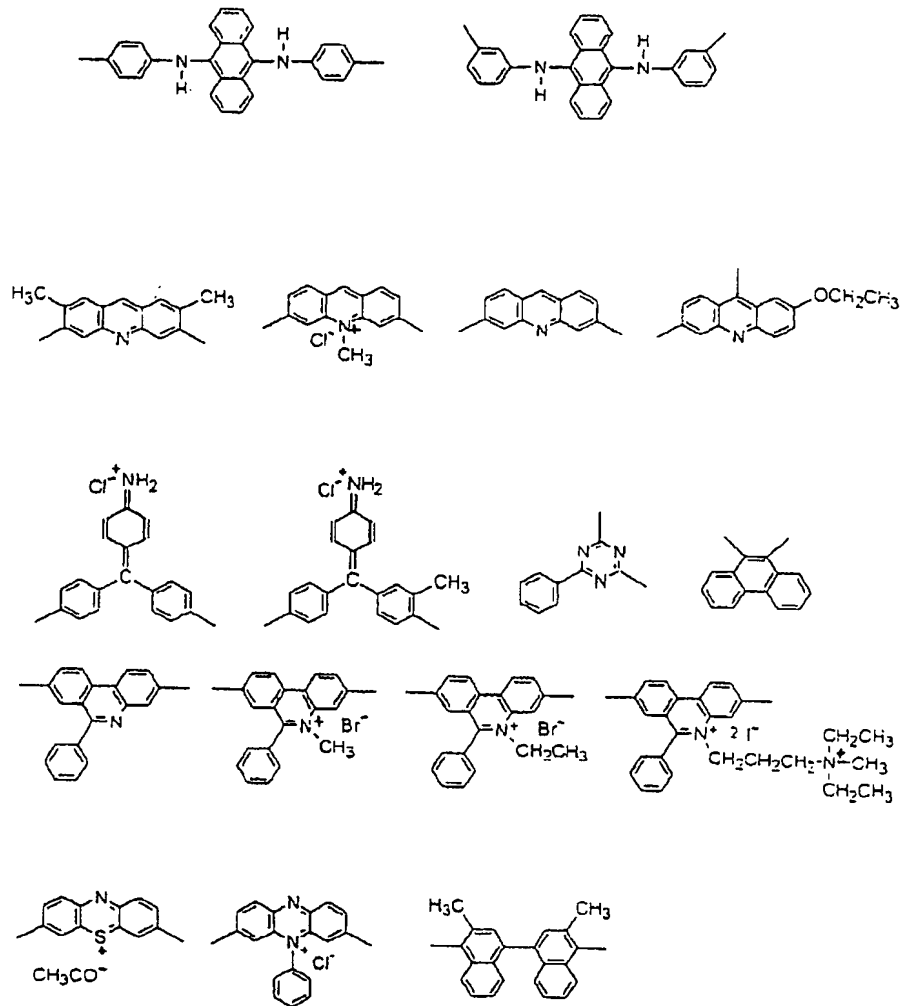
【0025】

【化10】



【化11】





正孔輸送層

本発明の正孔輸送層は、正孔伝達能力のある残基を有する一般式(Ⅰ)のポリイミド、またはポリイミドと窒素含有物質のような通常の正孔輸送物質との混合物を含む。具体的な輸送物質の例としては、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-1, 1'-ジフェニル-4, 4'-ジアミン(TPD)およびポリ(N-ビニルカルバゾール)があり、このうちTPDが好ましい。

【0026】正孔輸送物質が一般式(Ⅱ)のポリエーテルイミド(polyetherimide: 以下、PEIという)に分散される場合、ポリエーテルイミド: 正孔輸送物質の重量比は90:10ないし10:90、好ましくは50:50である。重量比が90:10未満であれば正孔輸送能力が低くなり、90:10を超過すると正孔輸送層の表面均一性が低下する。PEIと正孔輸送物質の適切な混合物を0.3ないし10重量%の濃度で溶媒に分散させてコーティング溶液を製造する。この際、溶媒はクロロホルム、ジクロロメタン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)、テトラヒドロフランおよびこれ

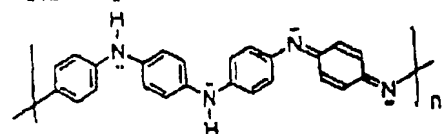
らの混合物中から選ぶことができる。

【0027】製造したPEI/正孔輸送物質のコーティング溶液をスピンコーティング、ドクターブレイディングおよびスクリーンプリンティングのような通常の湿式工程によって透明電極上にコーティングする。たとえば、前記溶液をITO陽極上に500ないし8,000rpmで1ないし5分間コーティングし、コーティング層を30ないし100℃で1分ないし1時間乾燥する。

【0028】また、本発明の一態様によって、高分子正孔輸送物質が使用され得る。たとえば、下記構造式(Ⅸ)のポリアニリン-エメラルジンベース(PANI-EB)を酸でドーピングして製造したドーパされたポリアニリンをポリイミドと配合して正孔輸送層を製造できる。

【0029】

【化13】



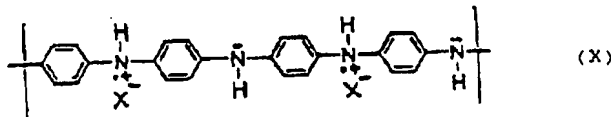
(IX)

前記式で、 n は2以上の整数である。

【0030】クロロホルム、 N -メチル-2-ピロリドン(NMP)、ジメチルアセトアミド(DMAc)、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、テトラヒドロフラン(THF)のような溶媒中で、ポリアニリン-エメラルジンベースをドデシルベンゼンスルホン酸(DBSA)、ショウノウスルホン酸(CSA)((+)および(-)型)、ベンゼンスルホン酸、 p -トルエンスルホン酸(PTSA)、5-スルホサリチル酸(SSA)などのような酸でドーピングすることができる。酸でドーピングされたポリアニリンは一般式(X)の繰り返し単位を有する。

【0031】

【化14】



前記式で、 X^- は酸の陰イオンである。

【0032】ドーピングされたポリアニリンをポリイミド前駆体に2:98ないし95:5の重量比で分散し、生成した混合物を0.5ないし10重量%の濃度で溶媒に溶解する。この場合、 N -メチル-2-ピロリドン(NMP)、ジメチルアセトアミド(DMAc)、ジメチルスルホキシド(DMSO)のような弱い塩基性溶媒を用いることが好ましい。

【0033】ドーピングされたポリアニリン/ポリイミド前駆体溶液は500ないし8,000rpmで1ないし5分間陽極透明電極上にスピンコーティングする。次いで、コーティングされた薄膜を30ないし100℃で30分以上乾燥した後、100ないし600℃で熱イミド化するか、紫外線を照射してポリイミドに転換させる。

【0034】ドーピングされたポリアニリンを5:95ないし80:20の重量比でポリエーテルイミド(PEI)に分散することもできる。適切な重量比のドーピングされたポリアニリン/ポリエーテルイミド(PEI)の混合物をクロロホルムのような溶媒に0.5ないし10重量%の濃度で溶かしてコーティング溶液を製造し、これをスピンコーティングのような通常の湿式工程によって500ないし8,000rpmで1ないし5分間陽極上にコーティングする。次いで、コーティング層を30ないし100℃で30分以上乾燥する。

【0035】前記正孔輸送層の厚さは20ないし100nmの範囲である。

【0036】有機発光層

本発明の有機発光層は、有機発光残基を有する一般式(I)のポリイミド、または一般式(I)のポリイミドと通常の有機発光物質との混合物からなる。具体的な有機発光物質は、トリス(8-ヒドロキシキノリノラト)

アルミニウム(AIq3)、4-(ジシアノメチレン)-2-メチル-6-(4-ジメチルアミノステリル)-4H-ピラン(DCM)、1,4-ジステリルベンゼン、アントラセン、テトラセン、ペントラセン、コロン、ペリレン、ピレン、ビス(8-キノリノラト)亜鉛(II)、9,10-ジフェニルアントラセン、トリス(4,4,4-トリフルオロ-1-(2-チエニル)-1,3-ブタンジオノ)-1,10-フェナントロリンユウロピウム(III)(Eu(TTFA)3Phen)、トリス(2,4-ペンタジオノ)-1,10-フェナントロリントルビウム(III)(Tb(ACAC)3Phen)およびトリス(4,4,4-トリフルオロ-1-(2-チエニル)-1,3-ブタンジオノ)-1,10-フェナンスロリンジスプロシウム(III)(Dy(TTFA)3Phen)などを含む。

【0037】有機発光物質は、一般式(II)の可溶性ポリエーテルイミド中に5:95ないし70:30範囲の重量比で分散され得る。重量比が5:95未満であれば発光能力が低くなり、70:30を超過すると正孔輸送層の表面均一性が低下する。有機発光物質/PEI混合物をクロロホルム、ジクロロメタンおよびクロロエタンのような溶媒に0.3ないし10重量%の濃度で分散させてコーティング溶液を製造する。

【0038】このように製造した有機発光物質/ポリエーテルイミドコーティング溶液はスピンコーティングのような通常の湿式工程を用いて陽極上、または、正孔輸送層が用いられる場合は正孔輸送層の表面上にコーティングする。たとえば、前記溶液を500ないし8,000rpmで1ないし5分間コーティングし、生成したコーティング層を30ないし100℃で30ないし2時間乾燥する。

【0039】また、有機発光層にポリイミド前駆体を用いられる場合は、5:95ないし70:30の重量比の有機発光物質とポリイミド前駆体混合物を N -メチル-2-ピロリドン(NMP)、ジメチルアセトアミド(DMAc)、ジメチルホルムアミド(DMF)などの溶媒に分散する。

【0040】このように製造した有機発光物質/ポリイミド前駆体コーティング溶液はスピンコーティングのような通常の湿式工程を用いて陽極上、または、正孔輸送層が用いられる場合は正孔輸送層の表面上にコーティングする。たとえば、前記溶液を500ないし8,000rpmで3分以上コーティングし、生成したコーティング層を40ないし100℃で1時間以上乾燥した後、100ないし600℃で1ないし2時間熱アミド化するか、紫外線を照射して有機発光層を製造する。

【0041】前記有機発光層の厚さは10ないし200nmであることが好ましい。有機発光層の厚さを調節することによって本発明のターンオン(turn-on)電圧を調節することができる。

【0042】電子輸送層

本発明の電子輸送層には、電子輸送残基を有する一般式(1)のポリイミド、または一般式(1)のポリイミドと通常の電子輸送物質との混合物が使用され得る。電子輸送物質の具体的な例としては、2-(4-ビフェニル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール(ブチル-PBD)およびオキサジアゾール誘導体(OXD)がある。電子輸送層は、有機発光層上に電子輸送物質を蒸着して形成するか、またはポリイミドマトリックス中に分散された電子輸送物質層を有機発光層の製造時と類似な手順に従ってコーティングして製造できる。

【0043】多層構造

前述したように、有機発光物質、正孔輸送物質および／または電子輸送物質を含む本発明の有機層は単一層または多層形態であり得る。

【0044】たとえば、ポリエーテルイミド、有機発光物質および正孔輸送物質の配合物を陽極上にコーティングして正孔輸送／有機発光層を製造することによって正孔輸送物質および有機発光物質を一つの有機層に混入し得る。

【0045】また、有機発光および電子輸送能力を共に有する有機金属化合物、たとえば、トリス(8-ヒドロキシキノリノラト)アルミニウム(A1q3)を有機発光層の製造時と類似な手順に従ってポリイミドマトリックスに分散させて有機発光／電子輸送単一層を形成し得る。

【0046】さらに、有機発光素子の駆動の際に正孔伝達層から正孔が円滑に有機発光層に注入されるように正孔輸送層に一定量の有機発光物質を混合し得る。また、本発明の電気発光素子に電子輸送層が用いられる場合電子輸送層にも有機発光物質を加えて接触性を改善し得る。

【0047】好ましい態様

本発明の好ましい態様は次の通りである。

【0048】前記有機中間層が、有機発光層と、N、N'-ジフェニル-N、N'-ビス(3-メチルフェニル)-1,1'-ジフェニル-4,4'-ジアミン、ポリ(N-ビニルカルバゾール)およびこれらの混合物からなる群から選ばれた正孔輸送物質ならびに一般式(1)のポリエーテルイミドを10:90ないし90:10範囲の重量比で含有する正孔輸送層とからなる電気発光素子。

【0049】前記有機発光層が、有機発光物質および前記ポリエーテルイミドを5:95ないし70:30範囲の重量比で含有する電気発光素子。

【0050】前記有機中間層が、有機発光層と、前記ポリエーテルイミド、正孔輸送物質および有機発光物質の三つの成分を4:3:3ないし5:4:1範囲の重量比で含有する正孔輸送層とからなる電気発光素子。

【0051】前記有機中間層が、有機発光層と、2:98ないし95:5重量比範囲の酸でドーピングされたポリアニリンおよび前記ポリイミド前駆体の混合物をコーティングし、コーティング層を加熱イミド化して製造される正孔輸送層とからなる電気発光素子。

【0052】前記有機中間層が、有機発光層と、酸でドーピングされたポリアニリンおよび前記ポリエーテルイミドを5:95ないし80:20範囲の重量比で含有する正孔輸送層とからなる電気発光素子。

【0053】前記有機発光層が、2:98ないし95:5重量比範囲の有機発光物質および前記ポリイミド前駆体の混合物をコーティングし、コーティング層を加熱イミド化して製造される電気発光素子。

【0054】前記有機中間層が、正孔輸送物質および前記ポリエーテルイミドを5:95ないし80:20範囲の重量比で含有する正孔輸送層と、有機発光および電子輸送能力を共に有する有機金属化合物および前記ポリエーテルイミドを5:95ないし70:30範囲の重量比で含有する有機発光層とからなる電気発光素子。

【0055】前記有機中間層が、2:98ないし95:5重量比範囲のドーピングされたポリアニリンおよび前記ポリイミド前駆体の混合物をコーティングし、コーティング層を加熱イミド化して製造された正孔輸送層と、有機発光物質および前記ポリエーテルイミドを5:95ないし70:30範囲の重量比で含有する有機発光層とからなる電気発光素子。

【0056】本発明では、接触抵抗を減らすと同時に金属と有機層との接着を改善するために、陽極上に、または陰極をコーティングする前にポリイミド薄膜をさらにコーティングし得る。また、本発明の素子を適切な樹脂でパッケージングして空気および水分から保護することによって安定性を増加させ得る。

【0057】単一層および多層構造の有機中間層を有する本発明の電気発光素子において、ポリイミドは素子の安定性、電気発光効率および寿命を増加するために一つ以上の有機層に使用され得る。特に、有機中間層がポリイミド／ポリイミドの二層構造の形態である場合には素子の物理的安定性が非常に改善される。また、ポリイミドに分散される有機発光物質の量および印加電圧を調節して発光の波長を調整し得る。

【0058】本発明の有機電気発光素子は湿式工程で製造できるため大きい平板の形で製造することが可能である。また、すべての有機層に一つ以上のポリイミド層が用いられ、柔軟な電極が用いられる場合、曲折した表示素子の製造も可能である。また、本発明は、有機電気発光素子だけでなく、太陽電池(solar cell)、FET(field effect transistor)、光ダイオードなどに活用され得る。

【0059】

【実施例】以下、本発明を下記実施例によってさらに詳

細に説明する。ただし、下記実施例は本発明を例示するのみであり、本発明の範囲を制限しない。

【0060】実施例1

透明ガラス上にITOをコーティングして透明陽極を製造した。

【0061】N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-1, 1'-ジフェニル-4, 4'-ジアミン(N, N'-diphenyl-N, N'-bis(3-methylphenyl)-4, 4'-diamine: 以下、TPDという)および一般式(II)のポリエーテルイミド(PEI)を重量比50:50としてクロロホルムに0.5重量%の濃度で溶解した。前記TPD/PEI溶液を前記透明ITO陽極にコーティングし、乾燥して60nm厚さの正孔輸送層を製造した。

【0062】前記正孔輸送層上にトリス(8-ヒドロキシキノリノラト)アルミニウム(Tris(8-hydroxyquinolinolato)aluminum: 以下、Alq3という)を真空蒸着して10nm厚さの有機発光/電子輸送層を製造した。

【0063】次いで、前記有機発光/電子輸送層上にアルミニウムを 2×10^{-6} トル(torr)の圧力下で真空蒸着して陰極層を製造し、前記陰極上にインジウムを蒸着して伝導性の保護層を製造した。

【0064】発光波長は520nm、素子のターンオン(turn-on)電圧は9V、作動電圧は9-15Vであった。

【0065】実施例2

透明ガラス上にITOをコーティングして透明陽極を製造した。

【0066】N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-1, 1'-ジフェニル-4, 4'-ジアミン(TPD)および一般式(II)のポリエーテルイミド(PEI)を重量比50:50としてクロロホルム中で24時間攪拌して1.0重量%の濃度のTPD/PEI溶液を得た。前記TPD/PEI溶液を前記透明ITO陽極上に4,000rpmで3分間スピンコーティングした。コーティングした薄膜を45ないし50°C範囲の温度で乾燥して40nm厚さの正孔輸送層を製造した。

【0067】トリス(8-ヒドロキシキノリノラト)アルミニウム(Alq3)および一般式(II)のポリエーテルイミド(PEI)を50:50の重量比で混合し、混合物をクロロホルム中で24時間攪拌して0.5重量%の濃度のAlq3/PEI溶液を得た。前記溶液を前記透明ITO陽極上に3,000rpmで3分間スピンコーティングした。コーティングした薄膜を50°C範囲の温度で1時間乾燥して25nm厚さの有機発光/電子輸送層を製造した。

【0068】次いで、前記有機発光/電子輸送層上にア

ルミニウムを 10^{-6} トル(torr)の圧力下で真空蒸着して400nmの陰極層を製造した。

【0069】発光波長は520nm、素子のターンオン電圧は9V、作動電圧は9-14Vであった。

【0070】実施例3

透明ガラス上にITOをコーティングして透明陽極を製造した。

【0071】一般式(II)のポリエーテルイミド(PEI)(分子量45,000)、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-1, 1'-ジフェニル-4, 4'-ジアミン(TPD)およびトリス(8-ヒドロキシキノリノラト)アルミニウム(Alq3)を50:40:10の重量比で混合した。生成した混合物をクロロホルム中で24時間攪拌して0.5重量%の濃度のTPD+Alq3/PEI溶液を得た。前記TPD+Alq3/PEI溶液を前記透明ITO陽極上に5,000rpmで1分間スピンコーティングした。コーティングした薄膜を60°Cで1時間乾燥して30nm厚さの正孔輸送層を製造した。

【0072】前記正孔輸送層上にトリス(8-ヒドロキシキノリノラト)アルミニウム(Alq3)を真空蒸着して有機発光/電子輸送層を製造した。

【0073】次いで、前記有機発光/電子輸送層上にアルミニウムを 10^{-6} トル(torr)の圧力下で真空蒸着して400nmの陰極層を製造した。

【0074】発光波長は520nm、素子のターンオン電圧は9V、作動電圧は9-12Vであった。

【0075】実施例4

透明ガラス上にITOをコーティングして透明陽極を製造した。

【0076】ポリアニリンエメラルジンベース(Polyaniline emeraldine base: 以下、PANIという)をN-メチル-2-ピロリドン中に溶けているドデシルベンゼンスルホン酸(Dodecylbenzene sulfonic acid: 以下、DBSAという)でドーピングしてドーピングされたポリアニリン(PANI-DBSA)を得た。ドーピングされたポリアニリン(PANI-DBSA)を一般式(II)のポリエーテルイミド(PEI)と50:50の重量比で混合し、クロロホルム中で24時間攪拌して0.5重量%の濃度のPANI-DBSA/PEI溶液を得た。PANI-DBSA/PEI溶液を前記透明ITO陽極上に5,000rpmで90秒間スピンコーティングした。コーティングした薄膜を60°Cで1時間乾燥して50nm厚さの正孔輸送層を製造した。

【0077】 5×10^{-6} の圧力下で前記正孔輸送層上にトリス(8-ヒドロキシキノリノラト)アルミニウム(Alq3)を真空蒸着して10nm厚さの有機発光/電子輸送層を製造した。

【0078】次いで、前記有機発光/電子輸送層上にア

ルミニウムを 5×10^{-6} トール (torr) の圧力下で真空蒸着して陰極層を製造した。

【0079】発光波長は 520 nm 、素子のターンオン電圧は 6 V 、作動電圧は $6-9 \text{ V}$ であった。

【0080】実施例 5

透明ガラス上に ITO をコーティングして透明陽極を製造した。

【0081】ポリアニリンエメラルジンベース (PANI) を N -メチル-2-ピロリドン中に溶けているドデシルベンゼンスルホン酸 (DBSA) でドーピングしてドーピングされたポリアニリン (PANI-DBSA) を得た。

【0082】4, 4-オキソフェニレンジアミンおよびピロメリト酸二無水物を 25°C で 48 時間反応させてポリイミド前駆体、すなわち、一般式 (III) のポリアミク酸を製造した。

【0083】ドーピングされたポリアニリン (PANI-DBSA) およびポリアミク酸 (Polyamic acid: 以下、PAA という) を $20:80$ の重量比で混合し、クロロホルム中で攪拌して 1 重量% 濃度の PANI-DBSA/PAA 溶液を得た。前記 PANI-DBSA/PAA 溶液を前記透明 ITO 陽極上に $5,000 \text{ rpm}$ で 3 分間スピンコーティングした。コーティングした薄膜を 200°C で 1 時間熱イミド化して 60 nm 厚さの正孔輸送層を製造した。

【0084】前記正孔輸送層上にトリス (8-ヒドロキシキノリノラト) アルミニウム (Alq3) を 5×10^{-6} の圧力下で 0.02 nm/秒 の速度で蒸着して 5 nm 厚さの有機発光/電子輸送層を製造した。

【0085】次いで、前記有機発光/電子輸送層上にアルミニウムを 5×10^{-6} トール (torr) の圧力下で真空蒸着して 300 nm の陰極層を製造した。

【0086】発光波長は 520 nm 、素子のターンオン電圧は 4 V 、作動電圧は $4-8 \text{ V}$ であった。

【0087】実施例 6

透明ガラス上に ITO をコーティングして透明陽極を製造した。

【0088】 N, N' -ジフェニル- N, N' -ビス (3-メチルフェニル)-1, 1'-ジフェニル-4, 4'-ジアミン (TPD) および実施例 5 で製造した一般式 (III) のポリアミク酸 (PAA) を $30:70$ の重量比で混合した。混合物をジメチルホルムアミドに溶かして 1 重量% の濃度の TPD/PAA 溶液を得た。前記溶液を前記透明 ITO 陽極上に $3,000 \text{ rpm}$ で 3 分間スピンコーティングした。コーティングした薄膜を 200°C で 1 時間加熱アミド化して 40 nm 厚さの正孔輸送層を製造した。

【0089】ペリレンおよび一般式 (II) のポリエーテルイミド (PEI) を $30:70$ の重量比で混合し、混合物をクロロホルム中で 24 時間攪拌して 1 重量% の濃

度のペリレン/PEI 溶液を得た。前記溶液を前記透明 ITO 陽極上に $3,000 \text{ rpm}$ で 3 分間スピンコーティングし、コーティングした薄膜を 47°C で 1 時間乾燥して 35 nm 厚さの有機発光層を製造した。

【0090】次いで、前記有機発光層上にアルミニウムを 10^{-6} トール (torr) の圧力下で真空蒸着して 300 nm の陰極層を製造した。

【0091】発光波長は $520 \text{ nm}/610 \text{ nm}$ 、素子のターンオン電圧は 9 V 、作動電圧は $15-19 \text{ V}$ であった。

【0092】実施例 7

透明ガラス上に ITO をコーティングして透明陽極を製造した。

【0093】1, 1, 4, 4-テトラフェニル-1, 3-ブタジエン (1, 1, 4, 4-tetraphenyl-1, 3-butadiene: 以下、TB という) および一般式 (II) のポリエーテルイミド (PEI) を $50:50$ の重量比で混合した。混合物をクロロホルムに 2.0 重量% の濃度で溶かして 2.0 重量% の TB/PEI 溶液を得た。前記溶液を前記透明 ITO 陽極に $3,000 \text{ rpm}$ で 3 分間スピンコーティングした。コーティングした薄膜を 50°C で 1 時間乾燥して 100 nm 厚さの有機発光層を製造した。

【0094】次いで、有機発光層上にアルミニウムを 10^{-6} トール (torr) の圧力下で蒸着して陰極層を製造し、前記陰極上にインジウムを蒸着して伝導保護層を製造した。

【0095】発光波長は 440 nm 、素子のターンオン電圧は 12 V 、作動電圧は 13 V であった。

【0096】実施例 8

透明ガラス上に ITO をコーティングして透明陽極を製造した。

【0097】4-(ジシアノメチレン)-2-メチル-6-(4-ジメチルアミノスチリル)-4H-ピラン (4-(dicyanomethylene)-2-methyl-6-(4-dimethylaminostyryl)-4H-pyran: 以下、DCM という) および一般式 (II) のポリエーテルイミド (PEI) を $50:50$ の重量比で混合した。DCM/PEI をクロロホルムに溶解し、溶液を前記透明 ITO 陽極に $3,000 \text{ rpm}$ で 3 分間スピンコーティングした。コーティングした薄膜を 50°C で 1 時間乾燥して有機発光層を製造した。

【0098】次いで、前記有機発光層上にアルミニウムを 5×10^{-6} トール (torr) の圧力下で蒸着して 300 nm 厚さの陰極層を製造した。

【0099】発光波長は 620 nm 、素子のターンオン電圧は 15 V 、作動電圧は $10-15 \text{ V}$ であった。

【0100】実施例 9

透明ガラス上に ITO をコーティングして透明陽極を製

造した。

【0101】4-（ジシアノメチレン）-2-メチル-6-（4-ジメチルアミノステリル）-4H-ピラン（DCM）および一般式（II）のポリエーテルイミド（PEI）を50：50の重量比で混合した。DCM/PEIをクロロホルムに溶解し、溶液を前記透明ITO陽極に2,000rpmで3分間スピンコーティングした。コーティングした薄膜を50℃で1時間乾燥して有機発光層を製造した。

【0102】次いで、前記有機発光層上にアルミニウムを 5×10^{-6} トル（torr）の圧力下で蒸着して300nm厚さの陰極層を製造した。

【0103】発光波長は620nm、素子のターンオン電圧は16Vであった。

【0104】実施例10

透明ガラス上にITOをコーティングして透明陽極を製造した。

【0105】ペリレンおよび一般式（II）のポリエーテルイミド（PEI）を40：60の重量比で混合した。混合物をクロロホルムに溶解し、溶液を前記透明ITO陽極に3,000rpmで3分間スピンコーティングした。コーティングした薄膜を47℃で1時間乾燥して60nm厚さの有機発光層を製造した。

【0106】次いで、前記有機発光層上にアルミニウムを 5×10^{-6} トル（torr）の圧力下で真空蒸着して400nm厚さの陰極層を製造した。

【0107】発光波長は520/610nm、素子のターンオン電圧は6V、作動電圧は6-10Vであった。

【0108】実施例11

透明ガラス上にITOをコーティングして透明陽極を製造した。

【0109】トリス（8-ヒドロキシキノリノラト）アルミニウム（Alq3）およびポリ（p-フェニレンビフェニルテトラカボキサミン酸）（p-phenylenebiphenyltetracarboxamic acid：BPDA-PDAPAA）を50：50の重量比で混合した。生成した混合物をN-メチル-2-ピロリドンに溶かした。前記溶液を前記透明ITO陽極上に2,500rpmで3分間スピンコーティングした。コーティングした薄膜を83℃で4時間乾燥して120nm厚さの有機発光/電子輸送層を製造した。

【0110】次いで、前記有機発光/電子輸送層上にアルミニウムを 10^{-6} トル（torr）の圧力下で真空蒸着して陰極層を製造し、前記陰極層にインジウムを蒸着して伝導保護層を製造した。

【0111】発光波長は520nm、素子のターンオン電圧は18V、作動電圧は18-21Vであった。

【0112】実施例12

透明ガラス上にITOをコーティングして透明陽極を製造した。

【0113】N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス（3-メチルフェニル）-1,1'-ジフェニル-4,4'-ジアミン（TPD）および一般式（II）のポリエーテルイミド（PEI）を重量比50：50としてクロロホルムに分散して0.5重量%の濃度のTPD/PEI溶液を得た。前記TPD/PEI溶液を前記透明ITO陽極上に5,000rpmで3分間スピンコーティングした。コーティングした薄膜を乾燥して30nm厚さの正孔輸送層を製造した。

【0114】前記正孔輸送層上にトリス（8-ヒドロキシキノリノラト）アルミニウム（Alq3）を蒸着して20nm厚さの有機発光/電子輸送層を製造した。

【0115】次いで、前記有機発光/電子輸送層上にアルミニウムを 5×10^{-6} トル（torr）の圧力下で真空蒸着して300nmの陰極層を製造した。

【0116】発光波長は520nmであった。

【0117】図2は、本発明の実施例12による有機電気発光素子の印加電圧に対する電流密度（A/m²）（黒丸）および輝度（cd/m²）（白丸）の変化を示す。素子のターンオン電圧は5.5であり、作動電圧は6.5-9Vであった。

【0118】図3は、本発明の実施例12による有機電気発光素子の電流密度（A/m²）に対する発光効率の変化を示す。前記結果から、6.5Vの作動電圧で素子の発光効率が14lm/Wであることが分かる。したがって、本発明の電気発光素子の発光効率は非常に高い。

【0119】図4は、本発明の実施例12による有機電気発光素子の発光強度の経時変化を示す。図4から、発光強度が半減するに所要される時間は2,000時間と計算される。したがって、本発明の素子は非常に優れた安定性を有し、保護パッケージングをする場合には寿命がさらに大幅に伸びるものと予測される。

【0120】

【発明の効果】前記結果から分かるように、本発明の電気発光素子は、素子構造にポリイミドを導入することによって高い発光安定性、改善された発光効率および延長された寿命を有する。したがって、本発明による有機層は、有機電気発光素子の外にも有機半導体素子である態様電池、FET素子、有機薄膜センサーなどに応用できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明の一態様による電気発光素子の概略的な構造図を示す。

【図2】図2は、本発明の実施例12による有機電気発光素子の印加電圧に対する電流密度（A/m²）（黒丸）および輝度（cd/m²）（白丸）の変化を示す。

【図3】図3は、本発明の実施例12による有機電気発光素子の電流密度（A/m²）に対する発光効率の変化を示す。

【図4】図4は、本発明の実施例12による有機電気発光素子の発光強度の経時変化を示す。

【符号の説明】

1：透明基板 2：透明電極 3：ポリイミド緩衝層

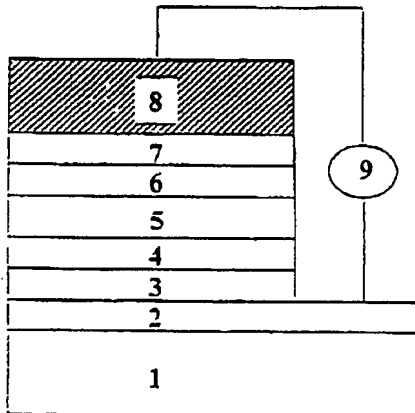
4：正孔輸送層

5：発光層 6：電子伝達層 7：ポリイミド緩衝層

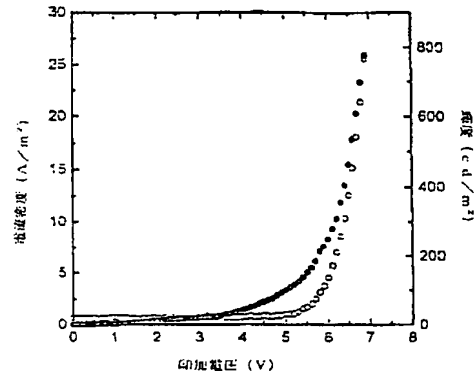
8：金属電極

9：電源

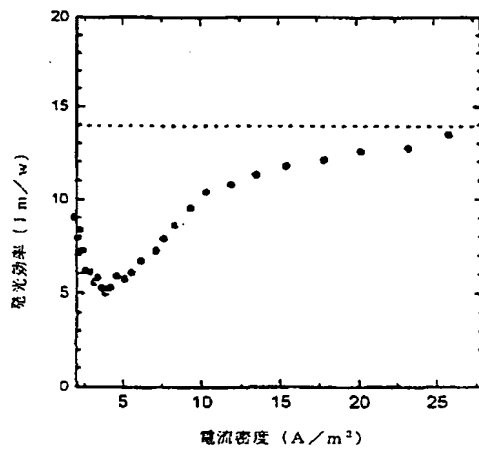
【図1】



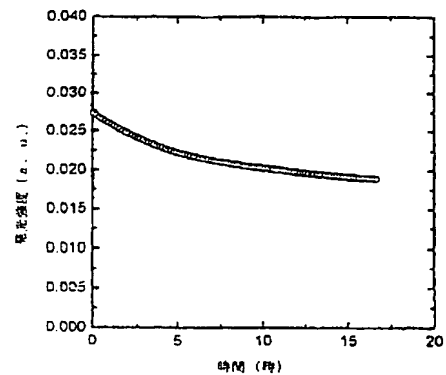
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(31)優先権主張番号 1997-52100

(32)優先日 1997年10月10日

(33)優先権主張国 韓国(KR)

(31)優先権主張番号 1997-52103

(32)優先日 1997年10月10日

(33)優先権主張国 韓国(KR)

(31)優先権主張番号 1997-74294

(32)優先日 1997年12月26日

(33)優先権主張国 韓国(KR)

(31)優先権主張番号 1997-74295

(32)優先日 1997年12月26日

(33)優先権主張国 韓国(KR)

(31)優先権主張番号 1997-74296

(32)優先日 1997年12月26日

(33)優先権主張国 韓国(KR)

(31)優先権主張番号 1997-74299

(32)優先日 1997年12月26日

(33)優先権主張国 韓国(KR)

- (31) 優先権主張番号 1 9 9 7 - 7 4 3 0 0
(32) 優先日 1997年12月26日
(33) 優先権主張国 韓国 (K R)